

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-87975

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月7日

(51) Int.Cl.<sup>9</sup>

識別記号

F I

C 0 8 L 67/04

C 0 8 L 67/04

C 0 8 K 5/20

C 0 8 K 5/20

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平8-265326

(22) 出願日 平成8年(1996) 9月13日

(71) 出願人 000191250

新日本理化株式会社

京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地

(72) 発明者 池田 直紀

京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地 新  
日本理化株式会社内

(72) 発明者 吉村 雅史

京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地 新  
日本理化株式会社内

(72) 発明者 木村 良晴

滋賀県近江八幡市鷹飼町1126-1

(54) 【発明の名称】 ポリ乳酸系樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 結晶性及び離型性に優れたポリ乳酸系樹脂組成物を提供する。

【構成】 ポリ乳酸系樹脂 (ポリ L-ラクチド) 100重量部に対し、アミド系化合物 [例えば、トリメシン酸トリス (t-ブチルアミド)、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸ジアニリド、2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジシクロヘキシルアミド、N, N'-ジベンゾイル-1, 4-ジアミノシクロヘキサン、N, N'-ジシクロヘキサンカルボニル-1, 5-ジアミノナフタレン] を0.01~5重量部配合する。

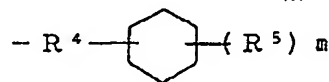
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリ乳酸系樹脂100重量部に対し、一般式(1)又は一般式(2)で表される1種又は2種以\*



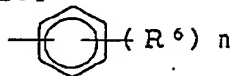
【式中、 $R^1$ は炭素数2～30の飽和或いは不飽和の脂肪族ポリカルボン酸残基、飽和若しくは不飽和の脂環族ポリカルボン酸残基又は芳香族ポリカルボン酸残基を表す。 $R^2$ は炭素数1～18のアルキル基若しくは炭素数2～18のアルケニル基、炭素数3～12のシクロアルキル基若しくはシクロアルケニル基、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、式(a)、式(b)、式(c)又は式(d)で示される基を表す。aは2～6の整数を示す。]

※



【式中、 $R^4$ は炭素数1～4の直鎖状或いは分岐鎖状のアルキレン基を表す。 $R^5$ は前記の $R^3$ と同義である。cは0～5の整数を表す。]

## 【化3】



(c)

20

★



(d)

【式中、 $R^7$ は前記の $R^4$ と、 $R^8$ は前記の $R^3$ と夫々同義☆ ☆である。eは0～5の整数を表す。]



(2)

【式中、 $R^9$ は炭素数3～25の飽和若しくは不飽和の脂環族ポリアミン残基又は芳香族ポリアミン残基を表す。 $R^{10}$ は前記の $R^2$ と同義である。fは2～6の整数を示す。]

【請求項2】 ポリ乳酸系樹脂が、ポリL-ラクチドである請求項1に記載のポリ乳酸系樹脂組成物。

【請求項3】 アミド系化合物が、トリメシン酸トリス(t-ブチルアミド)、1, 4-シクロヘキサジカルボン酸ジアニリド、2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジシクロヘキシルアミド、N, N'-ジベンゾイル-1, 4-ジアミノシクロヘキサン、N, N'-ジシクロヘキサンカルボニル-1, 5-ジアミノナフタレンである請求項1に記載のポリ乳酸系樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する利用分野】本発明は、ポリ乳酸系樹脂組成物に関する。より詳しくは、結晶化速度が速く、成形性及び離型性に優れ、例えば、射出成形、押出成形、ブロー成形、真空成形、溶融紡糸、延伸加工用の素材として有用なポリ乳酸系樹脂組成物に関する。

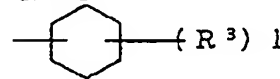
## 【0002】

【従来の技術】ポリ乳酸は、自然環境下で分解する生分 50

\* 上のアミド系化合物を0.01～5重量部配合してなることを特徴とするポリ乳酸系樹脂組成物。

(1)

## ※【化1】



(a)

【式中、 $R^3$ は炭素数1～18のアルキル基、炭素数2～18のアルケニル基、炭素数1～18のアルコキシ基、炭素数3～18のシクロアルキル基、フェニル基又はハロゲン原子を表す。bは1～5の整数を表す。]

## 【化2】

(b)

★【式中、 $R^6$ は前記の $R^3$ と同義である。dは1～5の整数を表す。]

## 【化4】

解性を有するポリマーとして、昨今、注目を集めている。特に、最終的には二酸化炭素や水として自然界の物質循環の中へ組み込まれていくことから、その用途は、従来の医用材料を初め、最近では使用後に環境中へ廃棄されることが予想される汎用資材への応用展開も検討されている。

【0003】とりわけ、その優れた生分解特性や透明性、更には他ポリマーとの相溶性が良好で改質が行い易いことに加えて、加熱操作や特定溶剤の添加により容易にモノマーにまで分解することから、モノマーサイクルが可能な材料としても、その用途開発が非常に期待されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、結晶性及び離型性に優れたポリ乳酸系樹脂組成物を提供することを目的とする。

## 【0005】

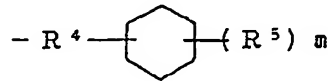
【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、所定量の特定の構造を有するアミド系化合物を適用することにより、所定の効果を得られることを見だし、かかる知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0006】即ち、本発明に係るポリ乳酸系樹脂組成物は、ポリ乳酸系樹脂100重量部に対し、一般式(1)又は一般式(2)で表される1種又は2種以上のアミド\*



【式中、 $R^1$ は炭素数2～30の飽和或いは不飽和の脂肪族ポリカルボン酸残基、飽和若しくは不飽和の脂環族ポリカルボン酸残基又は芳香族ポリカルボン酸残基を表す。 $R^2$ は炭素数1～18のアルキル基若しくは炭素数2～18のアルケニル基、炭素数3～12のシクロアルキル基若しくはシクロアルケニル基、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、式(a)、式(b)、式(c)又は式(d)で示される基を表す。aは2～6の整数を示す。】

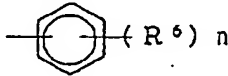
【0008】



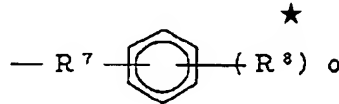
【式中、 $R^4$ は炭素数1～4の直鎖状或いは分岐鎖状のアルキレン基を表す。 $R^5$ は前記の $R^3$ と同義である。cは0～5の整数を表す。】

【0010】

【化7】



(c)



(d)

【式中、 $R^7$ は前記の $R^4$ と、 $R^8$ は前記の $R^3$ と夫々同義である。eは0～5の整数を表す。】

☆30



【式中、 $R^9$ は炭素数3～25の飽和若しくは不飽和の脂環族ポリアミン残基又は芳香族ポリアミン残基を表す。 $R^{10}$ は前記の $R^2$ と同義である。fは2～6の整数を示す。】

【0013】

【発明の実施の形態】本発明に係るポリ乳酸系樹脂としては、ポリ乳酸(乳酸類のホモポリマー)、乳酸類と他のモノマー(具体的には、ヒドロキシカルボン酸類や環状モノマーが例示される。)とのコモノマー及びそれらの混合物が挙げられる。

【0014】乳酸類としては、L-乳酸、D-乳酸及びそれらの混合物並びに上記夫々の乳酸の環状二量体であるラクチド、即ち、L-ラクチド、D-ラクチド及びそれらの混合物を挙げることができる。当該乳酸類には、得られるポリマーの結晶性が損なわれない限りDL-乳酸を併用することができる(併用されるDL-乳酸の併用最大量としては、20重量%が挙げられる。)

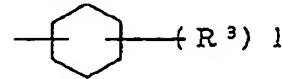
【0015】共重合に用いるヒドロキシカルボン酸類としては、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒド

\*系化合物0.01～5重量部配合してなることを特徴とする。

【0007】

(1)

※【化5】



(a)

【式中、 $R^3$ は炭素数1～18のアルキル基、炭素数2～18のアルケニル基、炭素数1～18のアルコキシ基、炭素数3～18のシクロアルキル基、フェニル基又はハロゲン原子を表す。bは1～5の整数を表す。】

【0009】

【化6】

(b)

★【式中、 $R^6$ は前記の $R^3$ と同義である。dは1～5の整数を表す。】

20 【0011】

【化8】

☆【0012】

(2)

ロキシ酪酸、4-ヒドロキシ吉草酸、5-ヒドロキシ吉草酸、6-ヒドロキシカプロン酸を挙げることができる。

【0016】共重合に用いる環状モノマーとしては、グリコリド、β-プロピオラクトン、D-β-ブチロラクトン、L-β-ブチロラクトン、D、L-β-ブチロラクトン、γ-ブチロラクトン、δ-バレロラクトン、ε-カプロラクトン等が例示される。

【0017】ポリ乳酸系樹脂は、例えば、触媒の存在下又は無触媒下で、ラクチド又はラクチドと他の環状モノマーを開環重合する方法や、乳酸又は乳酸とヒドロキシカルボン酸を直接脱水重縮合することにより調製することができる。

【0018】触媒としては、オクチル酸スズ等のスズ系化合物、テトライソプロピルチタネート等のチタン系化合物、ジルコニウムイソプロポキシド等のジルコニウム系化合物、三酸化アンチモン等のアンチモン系化合物等、アルミニウムイソプロポキシド等のアルミニウム系化合物等、いずれも乳酸の重合に従来公知の触媒が挙げ

られる。

【0019】触媒の使用量としては、原料である乳酸又はラクチドに対して0.001~0.5重量%が例示され、好ましくは0.1~0.3重量%が挙げられる。

【0020】ポリ乳酸系樹脂の重量平均分子量は、成形性が可能な範囲で高分子量のものが好ましく、3万以上500万以下がより好ましい。分子量が3万未満のものでは成形品の強度が小さくなり実用に適さない。また、分子量が500万以上のものは成形加工性に劣る。

【0021】一般式(1)で示されるポリカルボン酸系アミド化合物は、一般式(1a)で表される脂肪族、脂環族若しくは芳香族のポリカルボン酸又はそれらの無水物と一般式(1b)で表される1種若しくは2種以上の脂肪族、脂環族又は芳香族のモノアミンとを従来公知の方法に従ってアミド化することにより容易に調製することができる。

【0022】



【式中、 $R^f$  は前記の $R^1$ と、 $f$ は前記の $a$ と夫々同義である。】

【0023】



【式中、 $R^f$  は前記の $R^2$ と同義である。】

【0024】脂肪族ポリカルボン酸としては、シュウ酸、マロン酸、ジフェニルマロン酸、コハク酸、フェニルコハク酸、ジフェニルコハク酸、グルタル酸、3,3-ジメチルグルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1,12-ドデカン二酸、1,14-テトラデカン二酸、1,18-オクタデカン二酸、クエン酸、メタントリカルボン酸、トリカルバリル酸、プロペントリカルボン酸、ペンタントリカルボン酸、エタントトラカルボン酸、プロパンテトラカルボン酸、ペンタンテトラカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸(特に1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸)、ドデカンテトラカルボン酸、ペンタンペンタカルボン酸、テトラデカンヘキサカルボン酸、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、エチレングリコールビス(β-アミノエチルエーテル)N,N,N',N'-四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、N-ヒドロキシエチルエチレンジアミン-N,N',N'-三酢酸、1,3-ジアミノプロパン-2-オール-N,N,N',N'-四酢酸、1,2-ジアミノプロパン-N,N,N',N'-四酢酸、トリエチレントトラミン六酢酸、ニトリロ三プロピオン酸、1,6-ヘキサンジアミン四酢酸、N-(2-カルボキシエチル)イミノ二酢酸等が例示される。

【0025】脂環族ポリカルボン酸としては、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジ酢酸、シクロヘキサントリカルボン酸、シクロブタンテトラカルボン

酸、シクロペンタンテトラカルボン酸、シクロヘキサントトラカルボン酸、テトラヒドロフランテトラカルボン酸、5-(コハク酸)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸、ビスシクロ[2.2.2]オクター-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸、シクロヘキサヘキサカルボン酸、5,6,9,10-テトラカルボキシトリシクロ[6.2.2.0<sup>2,7</sup>]ドデカ-2,11-ジエン及びその低級アルキル置換体(例えば3位、8位、11位又は12位のメチル置換体)、1,2-シクロヘキサンジアミン四酢酸、2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸、6-メチル-4-シクロヘキセン-1,2,3-トリカルボン酸、3,5,6-トリカルボキシノルボネン-2-酢酸、チオビス(ノルボネン-2,3-ジカルボン酸)、ビスシクロ[4.2.0]オクタン-3,4,7,8-テトラカルボン酸、1,1'-ビスシクロプロパン-2,2',3,3'-テトラカルボン酸、1,2-ビス(2,3-ジメチル-2,3-ジカルボキシシクロブチル)エタン、ピラジン-2,3,5,6-テトラカルボン酸、トリシクロ[4.2.2.0<sup>2,5</sup>]デカン-9-エン-3,4,7,8-テトラカルボン酸、3,4-ジカルボキシ-1,2,3,4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸及びその低級アルキル置換体(例えば、1位、5位、6位又は7位のメチル置換体)、2,3,4,5,6,7,12,13-オクタヒドロフェナントレン-3,4,5,6-テトラカルボン酸等が例示される。

【0026】芳香族ポリカルボン酸としては、p-フェニレン二酢酸、p-フェニレンジエタン酸、フタル酸、4-tert-ブチルフタル酸、イソフタル酸、5-tert-ブチルイソフタル酸、テレフタル酸、1,8-ナフタル酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、ジフェン酸、3,3'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ビナフチルジカルボン酸、ビス(3-カルボキシフェニル)メタン、ビス(4-カルボキシフェニル)メタン、2,2-ビス(3-カルボキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-カルボキシフェニル)プロパン、3,3'-スルホニルジ安息香酸、4,4'-スルホニルジ安息香酸、3,3'-オキシジ安息香酸、4,4'-オキシジ安息香酸、3,3'-カルボニルジ安息香酸、4,4'-カルボニルジ安息香酸、3,3'-チオジ安息香酸、4,4'-チオジ安息香酸、4,4'-(p-フェニレンジオキシ)ジ安息香酸、4,4'-イソフタロイルジ安息香酸、4,4'-テレフタロイルジ安息香酸、ジチオサリチル酸、ベンゼントリカルボン酸、ベンゼンテトラカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ビフェニルテトラカルボン酸、ビフェニルエーテルテトラカルボン酸、ジフェニルスルフォンテトラカルボン酸(特

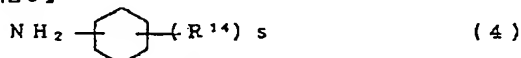
に3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルフォンテトラカルボン酸)、ジフェニルメタンテトラカルボン酸、ペリレンテトラカルボン酸、ナフタレンテトラカルボン酸、4, 4'-ジナフタル酸、ベンジジン-3, 3'-ジカルボキシル-N, N'-四酢酸、ジフェニルプロパンテトラカルボン酸、アントラセンテトラカルボン酸、フタロシアンテトラカルボン酸、エチレングリコールトリメリット酸ジエステル、ベンゼンヘキサカルボン酸、グリセリントリメリット酸トリエステル等が例示される。

【0027】脂肪族モノアミンとしては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、イソブチルアミン、第2ブチルアミン、第3ブチルアミン、n-アミルアミン、第3アミルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、n-オクチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、第3オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ウンデシルアミン、ドデシルアミン、トリデシルアミン、テトラデシルアミン、ペンタデシルアミン、ヘキサデシルアミン、ペンタデシルアミン、オクタデシルアミン、オクタデシルアミン、アリルアミン等が例示される。

【0028】脂環族モノアミンとしては、シクロプロピルアミン、シクロブチルアミン、シクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミン、シクロブチルアミン、シクロオクチルアミン、シクロドデシルアミン等の他、一般式(4)又は一般式(5)で表される化合物が挙げられる。

【0029】

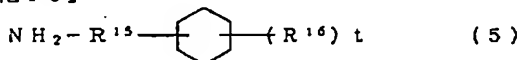
【化9】



〔式中、R<sup>14</sup>は炭素数1~18のアルキル基若しくはアルケニル基若しくはアルコキシル基、炭素数3~12のシクロアルキル基、フェニル基又はハロゲン原子を表す。jは1~5の整数を示す。〕

【0030】

【化10】



〔式中、R<sup>17</sup>は炭素数1~4の直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基を表す。R<sup>18</sup>は前記のR<sup>16</sup>と同義である。kは0~5の整数を示す。〕

【0031】一般式(4)で表される脂環族モノアミンとしては、メチルシクロヘキシルアミン、エチルシクロヘキシルアミン、プロピルシクロヘキシルアミン、イソプロピルシクロヘキシルアミン、tert-ブチルシクロヘキシルアミン、n-ブチルシクロヘキシルアミン、イソブチルシクロヘキシルアミン、sec-ブチルシクロヘキシルアミン、n-アミルシクロヘキシルアミン、イソア

ミルシクロヘキシルアミン、sec-アミルシクロヘキシルアミン、tert-アミルシクロヘキシルアミン、ヘキシルシクロヘキシルアミン、ヘプチルシクロヘキシルアミン、オクチルシクロヘキシルアミン、ノニルシクロヘキシルアミン、デシルシクロヘキシルアミン、ウンデシルシクロヘキシルアミン、ドデシルシクロヘキシルアミン、シクロヘキシルシクロヘキシルアミン、フェニルシクロヘキシルアミン、ジメチルシクロヘキシルアミン、ジエチルシクロヘキシルアミン、ジプロピルシクロヘキシルアミン、ジイソプロピルシクロヘキシルアミン、ジ-n-ブチルシクロヘキシルアミン、ジ-sec-ブチルシクロヘキシルアミン、ジ-tert-ブチルシクロヘキシルアミン、ジ-n-アミルシクロヘキシルアミン、ジ-tert-アミルシクロヘキシルアミン、ジヘキシルシクロヘキシルアミン、トリメチルシクロヘキシルアミン、トリエチルシクロヘキシルアミン、トリプロピルシクロヘキシルアミン、トリイソプロピルシクロヘキシルアミン、トリ-n-ブチルシクロヘキシルアミン、トリ-sec-ブチルシクロヘキシルアミン、トリ-tert-ブチルシクロヘキシルアミン、メトキシシクロヘキシルアミン、エトキシシクロヘキシルアミン、ジメトキシシクロヘキシルアミン、ジエトキシシクロヘキシルアミン、ジ-n-ブトキシシクロヘキシルアミン、ジ-sec-ブトキシシクロヘキシルアミン、ジ-tert-ブトキシシクロヘキシルアミン、トリメトキシシクロヘキシルアミン、トリ-n-ブトキシシクロヘキシルアミン、クロロシクロヘキシルアミン、ジクロロシクロヘキシルアミン、メチルクロロシクロヘキシルアミン、トリクロロシクロヘキシルアミン、プロモシクロヘキシルアミン、ジプロモシクロヘキシルアミン、トリプロモシクロヘキシルアミン等が例示される。

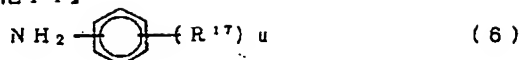
【0032】一般式(5)で表される脂環族モノアミンとしては、シクロヘキシルメチルアミン、メチルシクロヘキシルメチルアミン、ジメチルシクロヘキシルメチルアミン、トリメチルシクロヘキシルメチルアミン、メトキシシクロヘキシルメチルアミン、エトキシシクロヘキシルメチルアミン、ジメトキシシクロヘキシルメチルアミン、クロロシクロヘキシルメチルアミン、ジクロロシクロヘキシルメチルアミン、α-シクロヘキシルエチルアミン、β-シクロヘキシルエチルアミン、メトキシシクロヘキシルエチルアミン、ジメトキシシクロヘキシルエチルアミン、クロロシクロヘキシルエチルアミン、ジクロロシクロヘキシルエチルアミン、α-シクロヘキシルプロピルアミン、β-シクロヘキシルプロピルアミン、γ-シクロヘキシルプロピルアミン、メチルシクロヘキシルプロピルアミン等が例示される。

【0033】芳香族モノアミンとしては、アニリン、1-ナフチルアミン、2-ナフチルアミン、1-アミノアントラセン、2-アミノアントラセンの他に、一般式(6)又は一般式(7)で表される化合物が挙げられ

る。

【0034】

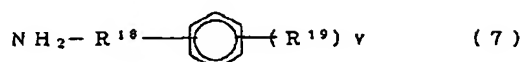
【化11】



【式中、 $\text{R}^{19}$  は前記の  $\text{R}^{16}$  と同義である。1 は 1~5 の整数を示す。】

【0035】

【化12】



【式中、 $\text{R}^{20}$  は前記の  $\text{R}^{17}$  と、 $\text{R}^{21}$  は  $\text{R}^{16}$  と夫々同義である。 $m$  は 0~5 の整数を示す。】

【0036】一般式(6)で表される芳香族モノアミンとしては、トルイジン、エチルアニリン、プロピルアニリン、クミジン、tert-ブチルアニリン、n-ブチルアニリン、イソブチルアニリン、sec-ブチルアニリン、n-アミルアニリン、イソアミルアニリン、sec-アミルアニリン、tert-アミルアニリン、ヘキシルアニリン、ヘプチルアニリン、オクチルアニリン、ノニルアニリン、デシルアニリン、ウンデシルアニリン、ドデシルアニリン、シクロヘキシルアニリン、アミノジフェニル、アミノスチレン、ジメチルアニリン、ジエチルアニリン、ジプロピルアニリン、ジイソプロピルアニリン、ジ-n-ブチルアニリン、ジ-sec-ブチルアニリン、ジ-tert-ブチルアニリン、トリメチルアニリン、トリエチルアニリン、トリプロピルアニリン、トリ-tert-ブチルアニリン、アニシジン、エトキシアニリン、ジメトキシアニリン、ジエトキシアニリン、トリメトキシアニリン、トリ-n-ブトキシアニリン、クロロアニリン、ジクロロアニリン、トリクロロアニリン、ブロモアニリン、ジブロモアニリン、トリブロモアニリン等が例示される。

【0037】一般式(7)で表される芳香族モノアミンとしては、ベンジルアミン、メチルベンジルアミン、ジメチルベンジルアミン、トリメチルベンジルアミン、メトキシベンジルアミン、エトキシベンジルアミン、ジメトキシベンジルアミン、クロロベンジルアミン、ジクロロベンジルアミン、 $\alpha$ -フェニルエチルアミン、 $\beta$ -フェニルエチルアミン、メトキシフェニルエチルアミン、ジメトキシフェニルエチルアミン、クロロフェニルエチルアミン、ジクロロフェニルエチルアミン、 $\alpha$ -フェニルプロピルアミン、 $\beta$ -フェニルプロピルアミン、 $\gamma$ -フェニルプロピルアミン、メチルフェニルプロピルアミン等が例示される。

【0038】一般式(2)で示されるポリアミン系アミド化合物は、下記一般式(2a)で表される脂環族若しくは芳香族のポリアミンと一般式(2b)で表される

種若しくは2種以上の脂肪族、脂環族又は芳香族のモノカルボン酸とを従来公知の方法に従ってアミド化することにより容易に調製することができる。

【0039】



【式中、 $\text{R}^{22}$  は前記の  $\text{R}^9$  と、 $n$  は  $f$  と夫々同義である。】

【0040】



10 【式中、 $\text{R}^{23}$  は前記の  $\text{R}^{10}$  と同義である。】

【0041】脂環族ポリアミンとしては、1, 2-ジアミノシクロヘキサン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジシクロヘキシル、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、イソフォロンジアミン、メンセンジアミン、メラミン、2, 4, 6-トリアミノピリミジン、1, 3, 5-トリアミノシクロヘキサン、1, 2, 4-トリアミノシクロヘキサン、1, 2, 4, 5-テトラアミノシクロヘキサン等が例示される。

【0042】芳香族ポリアミンとしては、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、2, 3-ジアミノトルエン、2, 4-ジアミノトルエン、2, 6-ジアミノトルエン、3, 4-ジアミノトルエン、4, 6-ジメチル-m-フェニレンジアミン、2, 5-ジメチル-p-フェニレンジアミン、4, 5-ジメチル-o-フェニレンジアミン、2, 4-ジアミノメシチレン、2, 3-ジアミノピリジン、2, 6-ジアミノピリジン、3, 4-ジアミノピリジン、1, 5-ジアミノナフタレン、1, 8-ジアミノナフタレン、2, 3-ジアミノナフタレン、2, 7-ジアミノナフタレン、9, 10-ジアミノフェナンスレン、3, 3', 5, 5'-テトラメチルベンジジン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-メチレンジ- $\alpha$ - $\alpha$ -トルイジン、4, 4'-メチレンジ-2, 6-キシリジン、4, 4'-メチレンジ-2, 6-ジエチルアニリン、4, 4'-ジアミノ-1, 2-ジフェニルエタン、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジメチルビベンジル、4, 4'-ジアミノスチルベン、3, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジフェニルプロパン、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジフェニルプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-チオジアニリン、2, 2'-ジチオジアニリン、4, 4'-ジチオ

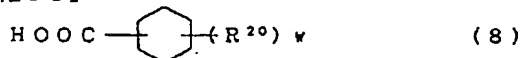
ジアニリン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、o-トリジンスルホン、2, 7-ジアミノフルオレン、3, 7-ジアミノ-2-メトキシフルオレン、ビス-p-アミノフェニルアニリン、1, 3-ビス(4-アミノフェニルプロピル)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェニルプロピル)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン-1, 2, 4, 5-тетраアミノベンゼン、1, 3, 5-トリアミノベンゼン、1, 2, 4-トリアミノベンゼン、パラローズアニリン、2, 4, 6-トリアミノフェノール、3, 3'-ジアミノベンジジン、トリス(4-アミノフェニル)メタン等が例示される。但し、キシリレンジアミンは所定の効果を得ることができない。

【0043】脂肪族モノカルボン酸としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アクリル酸、クロトン酸、オレイン酸、エライジン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレイン酸、ピバリン酸等が例示される。

【0044】脂環族モノカルボン酸としては、シクロプロパンカルボン酸、シクロブタンカルボン酸、シクロペンタンカルボン酸、シクロペンテンカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸、シクロヘキセンカルボン酸、シクロヘプタンカルボン酸、メチルシクロペンタンカルボン酸、フェニルシクロペンタンカルボン酸、ブチルシクロヘキセンカルボン酸、メチルシクロヘプタンカルボン酸の他に、一般式(8)又は一般式(9)で表される化合物が挙げられる。

【0045】

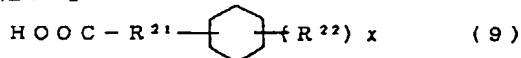
【化13】



【式中、 $\text{R}^{24}$  は前記の  $\text{R}^{16}$  と同義である。o は 1~5 の整数を示す。】

【0046】

【化14】



【式中、 $\text{R}^{25}$  は前記の  $\text{R}^{17}$  と、 $\text{R}^{26}$  は  $\text{R}^{24}$  と夫々同義で

ある。p は 0~5 の整数を示す。】

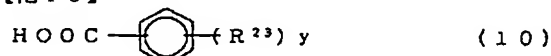
【0047】一般式(8)で表される脂環族モノカルボン酸としては、メチルシクロヘキサンカルボン酸、エチルシクロヘキサンカルボン酸、プロピルシクロヘキサンカルボン酸、ブチルシクロヘキサンカルボン酸、ペンチルシクロヘキサンカルボン酸、ヘキシルシクロヘキサンカルボン酸、フェニルシクロヘキサンカルボン酸、クロロシクロヘキサンカルボン酸、ブromoシクロヘキサンカルボン酸、ジメチルシクロヘキサンカルボン酸、ジ-tert-ブチルシクロヘキサンカルボン酸、メトキシシクロヘキサンカルボン酸、エトキシシクロヘキサンカルボン酸、ジメトキシシクロヘキサンカルボン酸、ジエトキシシクロヘキサンカルボン酸、ジクロロシクロヘキサンカルボン酸、トリメチルシクロヘキサンカルボン酸、トリメトキシシクロヘキサンカルボン酸、トリエトキシシクロヘキサンカルボン酸等が例示される。

【0048】一般式(9)で表される脂環族モノカルボン酸としては、シクロヘキシル酢酸、メチルシクロヘキシル酢酸、メトキシシクロヘキシル酢酸、シクロヘキシルプロピオン酸、シクロヘキシル酪酸等が例示される。

【0049】芳香族モノカルボン酸としては、安息香酸、1-ナフトエ酸、2-ナフトエ酸、9-カルボキシアントラセンの他に、一般式(10)又は一般式(11)で表される化合物が挙げられる。

【0050】

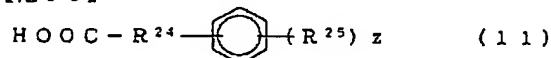
【化15】



【式中、 $\text{R}^{27}$  は前記の  $\text{R}^{24}$  と同義である。q は 1~5 の整数を示す。】

【0051】

【化16】



【式中、 $\text{R}^{28}$  は前記の  $\text{R}^{25}$  と、 $\text{R}^{29}$  は  $\text{R}^{24}$  と夫々同義である。r は 0~5 の整数を示す。】

【0052】一般式(10)で表される芳香族モノカルボン酸としては、メチル安息香酸、エチル安息香酸、プロピル安息香酸、ブチル安息香酸、p-tert-ブチル安息香酸、ペンチル安息香酸、ヘキシル安息香酸、フェニル安息香酸、シクロヘキシル安息香酸、クロロ安息香酸、ブromo安息香酸、メトキシ安息香酸、エトキシ安息香酸、ジメチル安息香酸、ジ-tert-ブチル安息香酸、ジメトキシ安息香酸、ジエトキシ安息香酸、ジクロロ安息香酸、トリメチル安息香酸、トリメトキシ安息香酸、トリエトキシ安息香酸等が例示される。

【0053】一般式(11)で表される芳香族モノカルボン酸としては、フェニル酢酸、メチルフェニル酢酸、

メトキシフェニル酢酸、フェニルプロピオン酸、フェニル酪酸等が例示される。

【0054】本発明に係るアミド系化合物の中でも、トリメシン酸トリス（*t*-ブチルアミド）、1, 4-シクロヘキサジカルボン酸ジアニリド、2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジシクロヘキシルアミド、N, N'-ジベンゾイル-1, 4-ジアミノシクロヘキサン、N, N'-ジシクロヘキサンカルボニル-1, 5-ジアミノナフタレン等の化合物が特に推奨される。

【0055】ポリ乳酸系樹脂 100 重量部に対するアミド系化合物は、総量で 0.01~5 重量部である。0.01 重量部未満では、結晶化促進効果が不十分なため成形性の改善効果が得られず、5 重量部を越えて配合した場合には、透明性が得られなくなったり、配合量に見合うだけの改質効果が得られず不経済となつていずれの場合にも好ましくない。

【0056】本発明に係るポリ乳酸系樹脂組成物には、その目的用途に応じて、補強剤や充填剤を適宜配合することもできる。

【0057】このような補強剤や充填剤としては、所定の効果が得られる限り特に制限がなく、具体的には、カーボンブラック、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、カオリン、焼成クレイ、タルク、ウォラストナイト、マイカ、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化チタン、窒化ホウ素、炭素繊維、ガラス繊維、アスベスト繊維、カーボン繊維、シリカ繊維、ジルコニア繊維、アラミド繊維、チタン酸カリウム繊維や金属繊維等が例示される。

【0058】更に、酸化防止剤（ヒンダートアミン化合物、ベンゾフェノン化合物、ベンゾトリアゾール化合物等）、結晶核剤、紫外線吸収剤、顔料、染料、帯電防止剤、安定剤（フェノール系化合物、硫黄化合物、リン化合物、窒素化合物等）、可塑剤、他の重合体、難燃剤、改質剤、滑剤【推奨される添加剤としては、炭素数 8~22 の高級アルコール、炭素数 8~22 の高級脂肪酸、炭素数 8~22 の高級脂肪酸アミド（具体的には、メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスパルミチン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド）、炭素数 8~22 の高級脂肪酸の金属塩（アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、）、脂肪族炭化水素、ワックス類】、離型剤等の添加剤を任意に含有することができる。

【0059】本発明に用いるアミド系化合物の配合方法は、特に限定されず、重合時に添加する方法、アミド系

化合物を所定の溶媒に溶解又は分散させ、得られた溶液又は分散物を樹脂に配合した後、溶媒を除去する方法

（溶液法）、押し出し機により熔融混練する方法、射出成形時に添加する方法、ドライブレンドする方法及びこれらの方法を組み合わせた方法が利用できる。

【0060】溶液法において適用される溶媒としては、クロロホルム、ジオキサン、ヘキサフルオロイソプロパノール、ジメチルスルホキサイド等が例示される。

【0061】かくして得られるポリ乳酸系樹脂組成物は、化粧品、日用品、食品、雑貨の容器又は文房具（ボールペン、シャーペンの軸及びケース等）、医療材料としての組織再生用足場や骨折固定材等の生体内分解性高分子材料等の用途に使用される。

【0062】

【実施例】以下に、実施例及び比較例を掲げ、本発明を詳しく説明する。

【0063】実施例 1~16

数平均分子量 10 万のポリ L-ラクチド 100 重量部と 1.0 重量部の所定のアミド系化合物を少量のクロロホルムを用いて混合し、ペースト状とした。減圧乾燥によりクロロホルムを除去した後、ディスク型に切り取り、DSC 測定用アルミニウムセルに挿入し、DSC により 210℃まで昇温し、3 分間保持熔融した後、5℃/分の冷却速度で 70℃まで冷却した時のポリ L-ラクチドの結晶開始温度を求めた。得られた結果を第 1 表に示す。

【0064】次に、数平均分子量 10 万のポリ L-ラクチド 100 重量部と 1.0 重量部のアミド系化合物をヘンシェルミキサーにより混合し、バレル温度 180~210℃に設定した 25mmφの一軸押出機で熔融混合し、ペレット化した。更に、得られたペレットを射出成形機（型締圧 40 トン、日精樹脂工業社製）にてバレル温度 180~210℃、金型温度 30℃、射出時間 15 秒、冷却時間 20 秒の条件で成形し、40×60×2mm のプレートを得た。この時の金型からの離型性を以下の 3 段階に評価した。得られた結果を第 1 表に示す。

◎：離型性が非常に良好、○：離型性が良好、×：離型性が悪い

【0065】比較例 1

アミド系化合物を配合しない他は実施例 1 と同様にして結晶開始温度及び金型からの離型性を求めた。得られた結果を第 1 表に示す。

【0066】

【表 1】



第1表

	添加剤の種類	結晶開始温度 (℃)	金型からの 離型性
実施例	1 トリメシン酸トリス(4-フルチルアミド)	148	◎
	2 トリメシン酸トリス(2-メチルシクロヘキシルアミド)	127	○
	3 トリメシン酸トリヘンシルアミド	126	○
	4 1,4-シクロヘキサンジカルボキシル酸ジアニリド	138	◎
	5 1,4-シクロヘキサンジカルボキシル酸ビス(p-トルイジンアミド))	125	○
	6 2,6-ナフタレンジカルボキシル酸ジシクロヘキシルアミド	137	◎
	7 アジピン酸ジアニリド	127	○
	8 アジピン酸ビス(4-シクロヘキシルアニリド)	126	○
	9 フタルテトラカルボキシル酸テトラシクロヘキシルアミド	125	○
	10 フタルテトラカルボキシル酸テトラ(2-メチルシクロヘキシルアミド)	126	○
	11 テレフタル酸ジヘンシルアミド	127	○
	12 N,N'-ジヘンシルイカル-1,4-ジアミノシクロヘキサン	131	◎
	13 N,N'-ジシクロヘキサンカルボニル-1,4-ジアミノシクロヘキサン	126	○
	14 N,N'-ジシクロヘキサンカルボニル-1,5-ジアミノナフタレン	129	◎
	15 N,N'-ジヘンシルイカル-p-フェニレンジアミン	125	○
	16 N,N'-ジヘンシルイカル-1,4-ジアミノフタリ	127	○
比較例	1 なし	121	×

## 【0067】

【発明の効果】本発明のポリ乳酸系樹脂組成物は、結晶性が大幅に改善され、金型離型性に優れるため、成形サイクルの短縮が可能であり、射出成形等による生産性が

大幅に向上する。又、得られた成型品は、環境保護材料としての各種容器や文房具、生体内分解性高分子として有用である。

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-087975

(43)Date of publication of application : 07.04.1998

(51)Int.Cl.

C08L 67/04  
C08K 5/20

(21)Application number : 08-265326

(71)Applicant : NEW JAPAN CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 13.09.1996

(72)Inventor : IKEDA NAOKI

YOSHIMURA MASAFUMI

KIMURA YOSHIHARU

## (54) POLYLACTIC ACID-BASED RESIN COMPOSITION

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polylactic acid-based resin composition useful as an environment protecting material, etc., excellent in crystallizability, mold release characteristics and biodegradability, capable of shortening the molding cycle, by blending a polylactic acid-based resin with a specific amide-based compound in a prescribed ratio.



I

SOLUTION: This composition is obtained by blending (A) 100 pts.wt. of a polylactic acid-based resin such as poly L-lactide with (B) 0.01-5 pts.wt. of one or more amide-based compounds of formula I [R<sup>1</sup> is a 2-30C (un)saturated aliphatic polycarboxylic acid residue, an (un)saturated alicyclic polycarboxylic acid residue or an aromatic polycarboxylic acid residue; R<sup>2</sup> is a 1-18C alkyl, a 2-18C alkenyl, phenyl, etc.; (a) is 2-6] or formula II [R<sup>9</sup> is a 3-25C (un)saturated alicyclic polyamine residue or aromatic polyamine resin; R<sup>10</sup> is R<sup>2</sup>; (f) is (a)] such as trimesic acid (t-butylamide).



II

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.09.2003

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other  
than the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3671547

[Date of registration] 28.04.2005

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

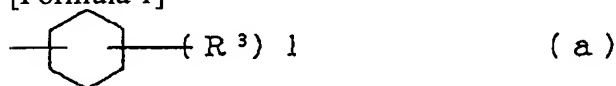
## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The polylactic acid system resin constituent characterized by coming to carry out 0.01-5 weight section combination of one sort expressed with a general formula (1) or a general formula (2), or two sorts or more of amide system compounds to the polylactic acid system resin 100 weight section.

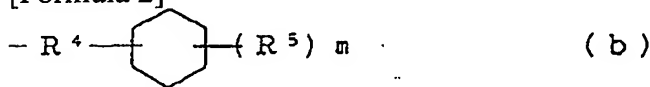
R1-(CONH-R2) a (1) R1 expresses the alicycle group polycarboxylic acid residue or aromatic-polycarboxylic-acids residue of the aliphatic series polycarboxylic acid residue of the saturation of carbon numbers 2-30, or partial saturation, saturation, or partial saturation among [type. R2 expresses the radical shown by the alkyl group of carbon numbers 1-18 or the alkenyl radical of carbon numbers 2-18, the cycloalkyl radical of carbon numbers 3-12 or a cyclo alkenyl radical, a phenyl group, a naphthyl group, an anthryl radical, the formula (a), the formula (b), the formula (c), or the formula (d). a shows the integer of 2-6.]

[Formula 1]



R3 expresses the alkyl group of carbon numbers 1-18, the alkenyl radical of carbon numbers 2-18, the alkoxy group of carbon numbers 1-18, the cycloalkyl radical of carbon numbers 3-18, a phenyl group, or a halogen atom among [type. b expresses the integer of 1-5.]

[Formula 2]



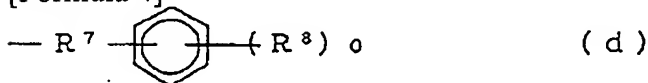
R4 expresses the shape of a straight chain and the branched-chain alkylene group of carbon numbers 1-4 among [type. R5 is synonymous with above R3. c expresses the integer of 0-5.]

[Formula 3]



R6 is synonymous with above R3 among [type. d expresses the integer of 1-5.]

[Formula 4]



As for above R4 and R8, R7 is synonymous with above R3 respectively among [type. e expresses the integer of 0-5.]

R9-(NHCO-R10) f (2) R9 expresses the alicycle group polyamine residue or aromatic series polyamine residue of the saturation of carbon numbers 3-25, or partial saturation among [type. R10 is synonymous with above R2. f shows the integer of 2-6.]

[Claim 2] The polylactic acid system resin constituent according to claim 1 whose polylactic acid

system resin is a Pori L-lactide.

[Claim 3] The polylactic acid system resin constituent according to claim 1 whose amide system compounds are the - dibenzoyl -1, 4-diamino cyclohexane, and N'N, N'-JISHIKURO hexane carbonyl -1 and 5-diamino naphthalene. [ trimesic acid tris (t-butyl amide), 1, 4-cyclohexane dicarboxylic acid JIANIRIDO, 2, 6-naphthalene dicarboxylic acid dicyclohexyl amide, N and ]

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

**[The field of the invention to which invention belongs]** This invention relates to a polylactic acid system resin constituent. In more detail, a crystallization rate is quick, and it excels in a moldability and a mold-release characteristic, for example, is related with injection molding, extrusion molding, blow molding, a vacuum forming, melt spinning, and a polylactic acid system resin constituent useful as a raw material for drawing processing.

**[0002]**

**[Description of the Prior Art]** Polylactic acid attracts attention these days as a polymer which has the biodegradability decomposed under natural environment. Especially as for the application since it is eventually incorporated in the cyclical change of materials of a nature as a carbon dioxide or water, the application expansion to the general-purpose materials it is expected to be to be discarded into an environment after an activity the start and recently is also considered in the conventional biomedical materials.

**[0003]** Compatibility with other polymers is still better, and since heating actuation and addition of a specific solvent decompose even into a monomer easily in addition to the outstanding biodegradation property and transparency, and being easy to perform refining, the application development is especially dramatically expected also as an ingredient in which monomer recycle is possible.

**[0004]**

**[Problem(s) to be Solved by the Invention]** This invention aims at offering the polylactic acid system resin constituent excellent in crystallinity and a mold-release characteristic.

**[0005]**

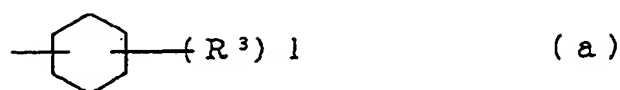
**[Means for Solving the Problem]** As a result of inquiring wholeheartedly that the above-mentioned technical problem should be solved, by applying the amide system compound which has the specific structure of the specified quantity, this invention persons find out that predetermined effectiveness can be acquired, and came to complete this invention based on this knowledge.

**[0006]** That is, the polylactic acid system resin constituent concerning this invention is characterized by one sort expressed with a general formula (1) or a general formula (2), or two sorts or more of things which it comes to do amide system compound 0.01-5 weight section combination to the polylactic acid system resin 100 weight section.

**[0007]**

**R1-(CONH-R2) a (1)** R1 expresses the alicycle group polycarboxylic acid residue or aromatic-polycarboxylic-acids residue of the aliphatic series polycarboxylic acid residue of the saturation of carbon numbers 2-30, or partial saturation, saturation, or partial saturation among [type. R2 expresses the radical shown by the alkyl group of carbon numbers 1-18 or the alkenyl radical of carbon numbers 2-18, the cycloalkyl radical of carbon numbers 3-12 or a cyclo alkenyl radical, a phenyl group, a naphthyl group, an anthryl radical, the formula (a), the formula (b), the formula (c), or the formula (d). a shows the integer of 2-6.]

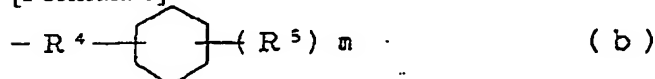
**[0008]****[Formula 5]**



R3 expresses the alkyl group of carbon numbers 1-18, the alkenyl radical of carbon numbers 2-18, the alkoxy group of carbon numbers 1-18, the cycloalkyl radical of carbon numbers 3-18, a phenyl group, or a halogen atom among [type. b expresses the integer of 1-5.]

[0009]

[Formula 6]



R4 expresses the shape of a straight chain and the branched-chain alkylene group of carbon numbers 1-4 among [type. R5 is synonymous with above R3. c expresses the integer of 0-5.]

[0010]

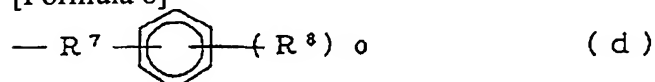
[Formula 7]



R6 is synonymous with above R3 among [type. d expresses the integer of 1-5.]

[0011]

[Formula 8]



As for above R4 and R8, R7 is synonymous with above R3 respectively among [type. e expresses the integer of 0-5.]

[0012]

R9-(NHCO-R10) f (2) R9 expresses the alicycle group polyamine residue or aromatic series polyamine residue of the saturation of carbon numbers 3-25, or partial saturation among [type. R10 is synonymous with above R2. f shows the integer of 2-6.]

[0013]

[Embodiment of the Invention] As polylactic acid system resin concerning this invention, KOPONOMA and those mixture with polylactic acid (homopolymer of lactic acids), lactic acids, and other monomers (specifically, hydroxycarboxylic acid and an annular monomer are illustrated.) are mentioned.

[0014] As lactic acids, the lactide which is the annular dimer of the lactic acid of each above, i.e., L-lactide, D-lactides, and those mixture can be mentioned to L-lactic acid, D-lactic acids, and those mixture lists. To the lactic acids concerned, unless the crystallinity of the polymer obtained is spoiled, DL-lactic acid can be used together (20 % of the weight is mentioned as a concomitant use peak of DL-lactic acid used together.).

[0015] As hydroxycarboxylic acid used for copolymerization, a glycolic acid, 3-hydroxybutyric acid, 4-hydroxybutyrate, a 4-hydroxy valeric acid, a 5-hydroxy valeric acid, and a 6-hydroxy caproic acid can be mentioned.

[0016] As an annular monomer used for copolymerization, glycolide, beta propiolactone, a D-beta-butyrolactone, a L-beta-butyrolactone, D, a L-beta-butyrolactone, gamma-butyrolactone, delta-valerolactone, epsilon-caprolactone, etc. are illustrated.

[0017] Polylactic acid system resin can be prepared by carrying out the direct dehydration polycondensation of the approach, the lactic acid or the lactic acid, and hydroxycarboxylic acid which carry out ring opening polymerization of other annular monomers to a lactide or a lactide under existence of a catalyst or a non-catalyst.

[0018] As a catalyst, catalysts with all conventionally well-known to the polymerization of a lactic acid, such as aluminum system compounds [, such as aluminum isopropoxide, ], such as antimony system compounds, such as zirconium system compounds, such as titanium system compounds, such

as tin system compounds, such as octylic acid tin, and tetra-isopropyl titanate, and zirconium isopropoxide, and an antimony trioxide, are mentioned.

[0019] As amount of the catalyst used, 0.001 - 0.5 % of the weight is illustrated to the lactic acid or lactide which is a raw material, and 0.1 - 0.3 % of the weight is mentioned preferably.

[0020] The weight average molecular weight of polylactic acid system resin has the desirable thing of the amount of macromolecules in the range in which a moldability is possible, and 5 million or less [ 30,000 or more ] are more desirable. In less than 30,000 thing, the reinforcement of mold goods becomes small and molecular weight is not suitable for practical use. Moreover, molecular weight is inferior to fabricating-operation nature in 5 million or more things.

[0021] The polycarboxylic acid system amide compound shown by the general formula (1) can be easily prepared by amidating conventionally the monoamine of one sort expressed with polycarboxylic acid, or those anhydrides and general formulas (1b) of the aliphatic series expressed with a general formula (1a), an alicycle group, or aromatic series, or two sorts or more of aliphatic series, an alicycle group, or aromatic series according to a well-known approach.

[0022]

R14-(COOH)<sub>i</sub> (1a)

[-- as for aforementioned R1 and f, R14 is synonymous with the aforementioned a respectively among a formula. ]

[0023]

R15-NH<sub>2</sub> (1b)

[-- R15 is synonymous with above R2 among a formula. ]

[0024] As aliphatic series polycarboxylic acid, oxalic acid, a malonic acid, a diphenyl malonic acid, Succinic-acid, phenyl succinic-acid, diphenyl succinic-acid, glutaric-acid, 3, and 3-dimethyl glutaric acid, An adipic acid, a pimelic acid, a suberic acid, an azelaic acid, a sebacic acid, 1, 12-dodecane diacid, 1, 14-tetradecanedioic acid, 1, 18-octadecanedioic acid, A citric acid, methane tricarboxylic acid, tricarballylic acid, propene tricarboxylic acid, Pentane tricarboxylic acid, ethane tetracarboxylic acid, propane tetracarboxylic acid, Pentane tetracarboxylic acid, butane tetracarboxylic acid (especially 1, 2, 3, 4-butane tetracarboxylic acid), Dodecane tetracarboxylic acid, a pentane PENTA carboxylic acid, a tetradecane hexa carboxylic acid, ethylenediaminetetraacetic acid, nitrilotriacetic acid, the ethylene glycol screws (beta-amino ethyl ether) N and N, N', and N' -4 acetic acid a diethylenetriamine pentaacetic acid, N-hydroxyethyl ethylenediamine-N, N', and N' -3 acetic acid 1 and 3-diaminopropane-2-all - N, N, N', and N' -4 acetic acid 1 and 2-diaminopropane - N, N, N', and N' -4 acetic acid, triethylenetetramine 6 acetic acid, NITORIRO 3 propionic acid, 1, 6-hexanediamine tetraacetic acid, N-(2-carboxy ethyl) iminodiacetic acid, etc. are illustrated.

[0025] As alicycle group polycarboxylic acid, 1, 2-cyclohexane dicarboxylic acid, 1, 4-cyclohexane dicarboxylic acid, 1,4-cyclohexanediacetate, Cyclohexane tricarboxylic acid, cyclobutane tetracarboxylic acid, cyclopentane tetracarboxylic acid, Cyclohexane tetracarboxylic acid, tetrahydrofuran tetracarboxylic acid, The 5-(succinic acid)-3-methyl-3-cyclohexene -1, 2-dicarboxylic acid, Bicyclo [2.2.2] OKUTA-7-en - 2, 3, 5, 6-tetracarboxylic acid, A cyclohexane hexa carboxylic acid, 5, 6 and 9, and 10-tetrapod carboxy tricyclo [6. 2.2.02, 7] dodeca - 2, 11-diene, and its low-grade alkylation object (for example, the 3rd place) The methylation object of the 8th place, the 11th place, or the 12th place, 1, 2-cyclohexanediaminetetraacetic acid, 2, 3, 5-TORIKARUBOKI gardenia fruit clo pentyl acetic acid, 6-methyl-4-cyclohexene - 1, 2, 3-tricarboxylic acid, 3, 5, a 6-TORIKARUBOKISHINORUBONEN-2-acetic acid, a thio screw (NORUBONEN -2, 3-dicarboxylic acid), Bicyclo [4.2.0] octane - 3, 4, 7, 8-tetracarboxylic acid, - bicyclo propane -2, 2', and 1 and 1 '3, 3'-tetracarboxylic acid, 1, 2-bis(2, 3-dimethyl -2, 3-dicarboxy cyclo butyl) ethane, Pyrazine -2, 3 and 5, 6-tetracarboxylic acid, and tricyclo [4. 2.2.02, 5] Deccan-9-en - 3, 4, 7, 8-tetracarboxylic acid, 3, 4-dicarboxy - A 1, 2, 3, and 4-tetrahydro-1-naphthalene succinic acid and its low-grade alkylation object (For example, the methylation object of the 1st place, the 5th place, the 6th place, or the 7th place), 2, 3, 4, 5, 6, 7 and 12, 13-octahydro phenanthrene - 3, 4, 5, and 6-tetracarboxylic acid etc. is illustrated.

[0026] As aromatic polycarboxylic acids, p-phenylene 2 acetic acid, p-FENI range ethanoic acid, A phthalic acid, a 4-tert-butyl phthalic acid, isophthalic acid, 5-tert-butyl isophthalic acid, A terephthalic acid, 1, 8-naphthalic acid, 1, 4-naphthalene dicarboxylic acid, 2, 6-naphthalene



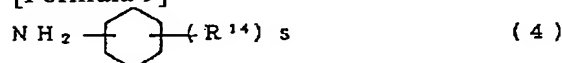
dicarboxylic acid, 2, 7-naphthalene dicarboxylic acid, - biphenyl dicarboxylic acid, and diphenic acid, 3, and 3', 4', 4'-biphenyl dicarboxylic acid, 4 and 4'-binaphthyl dicarboxylic acid, bis(3-carboxyphenyl) methane, A bis(4-carboxyphenyl) methane, 2, and 2-bis(3-carboxyphenyl) propane, A 2 and 2-bis(4-carboxyphenyl) propane, 3,3'-sulfonyldibenzoic acid, A - OKISHIJI benzoic-acid, and 4,4'-sulfonyldibenzoic acid, 3, and 3', 4', 4'-OKISHIJI benzoic acid, - carbonyldibenzoic acid, and 3 and 3', 4', 4'-carbonyldibenzoic acid, A - CHIOJI benzoic-acid, and 3 and 3'-CHIOJI benzoic-acid, 4, and 4', 4', 4'-(p-phenylene dioxy) II benzoic acid, A 4,4'-isophthaloyl-dibenzoic-acid, 4, and 4'-telephthaloyl IRUJI benzoic acid, A dithio salicylic acid, benzene tricarboxylic acid, benzene tetracarboxylic acid, Benzophenone tetracarboxylic acid, biphenyl tetracarboxylic acid, biphenyl ether tetracarboxylic acid, Diphenyl sulfone tetracarboxylic acid (4 3 especially 3', 4' - diphenyl sulfone tetracarboxylic acid), Diphenylmethane tetracarboxylic acid, perylene tetracarboxylic acid, naphthalene tetracarboxylic acid, A 4 and 4'-JINAFUTARU acid, a benzidine -3, 3' - dicarboxyl-N, N' -4 acetic acid, Diphenyl propane tetracarboxylic acid, anthracene tetracarboxylic acid, phthalocyanine tetracarboxylic acid, ethylene glycol-trimellitic acid diester, benzenehexacarboxylic acid, and glycerol-trimellitic acid triester etc. is illustrated.

[0027] As aliphatic series monoamine, monomethylamine, ethylamine, propylamine, Isopropylamine, n butylamine, an isobutyl amine, the 2nd butylamine, The 3rd butylamine, n amylamine, the 3rd amyl amine, hexylamine, A heptyl amine, n-octyl amine, 2-ethylhexylamine, The 3rd octyl amine, a nonyl amine, a DESHIRU amine, an undecyl amine, A dodecyl amine, a tridecyl amine, tetradecylamine, a pentadecyl amine, a hexadecyl amine, a pentadecyl amine, an octadecyl amine, an octadecenyl amine, allylamine, etc. are illustrated.

[0028] The compound expressed with the others, general formula (4), or general formula (5) which is cyclo propylamine, a cyclo butylamine, a cyclopentyl amine, cyclohexylamine, a cyclo butylamine, a cyclo octyl amine, a cyclo dodecyl amine, etc. as alicycle group monoamine is mentioned.

[0029]

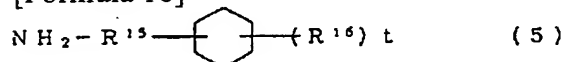
[Formula 9]



R16 expresses the alkyl group of carbon numbers 1-18, an alkenyl radical or an alkoxy group, the cycloalkyl radical of carbon numbers 3-12, a phenyl group, or a halogen atom among [type. j shows the integer of 1-5.]

[0030]

[Formula 10]



R17 expresses the shape of a straight chain and the branched-chain alkylene group of carbon numbers 1-4 among [type. R18 is synonymous with above R16. k shows the integer of 0-5.]

[0031] As alicycle group monoamine expressed with a general formula (4) A methylcyclohexyl amine, ethyl cyclohexylamine, propyl cyclohexylamine, Isopropyl cyclohexylamine, tert-butyl cyclohexylamine, n-butyl cyclohexylamine, isobutyl cyclohexylamine, sec-butyl cyclohexylamine, n-amyl cyclohexylamine, Isoamyl cyclohexylamine, sec-amyl cyclohexylamine, tert-amyl cyclohexylamine, hexyl cyclohexylamine, Heptyl cyclohexylamine, octyl cyclohexylamine, nonyl cyclohexylamine, DESHIRU cyclohexylamine, undecyl cyclohexylamine, dodecyl cyclohexylamine, Cyclohexyl cyclohexylamine, phenyl cyclohexylamine, Dimethyl cyclohexylamine, diethyl cyclohexylamine, dipropyl cyclohexylamine, Diisopropyl cyclohexylamine, di-n-butyl cyclohexylamine, G sec-butyl cyclohexylamine, G tert-butyl cyclohexylamine, G n-amyl cyclohexylamine, G tert-amyl cyclohexylamine, Dihexyl cyclohexylamine, trimethyl cyclohexylamine, Triethyl cyclohexylamine, TORIPURO pill cyclohexylamine, Triisopropyl cyclohexylamine, tree n-butyl cyclohexylamine, Tree sec-butyl cyclohexylamine, tree tert-butyl cyclohexylamine, Methoxy cyclohexylamine, ethoxy cyclohexylamine, dimethoxy cyclohexylamine, Diethoxy cyclohexylamine, G n-butoxy cyclohexylamine, G sec-butoxy cyclohexylamine, G tert-butoxy cyclohexylamine, Trimethoxy cyclohexylamine, tree n-butoxy cyclohexylamine, Chloro

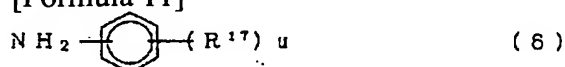
cyclohexylamine, dichloro cyclohexylamine, methyl chloro cyclohexylamine, TORIKURORO cyclohexylamine, BUROMO cyclohexylamine, dibromo cyclohexylamine, TORIBUROMO cyclohexylamine, etc. are illustrated.

[0032] As alicycle group monoamine expressed with a general formula (5) Cyclohexyl monomethylamine, methylcyclohexyl monomethylamine, Dimethyl cyclohexyl monomethylamine, trimethyl cyclohexyl monomethylamine, Methoxy cyclohexyl monomethylamine, ethoxy cyclohexyl monomethylamine, Dimethoxy cyclohexyl monomethylamine, chloro cyclohexyl monomethylamine, Dichloro cyclohexyl monomethylamine, alpha-cyclohexyl ethylamine, beta-cyclohexyl ethylamine, methoxy cyclohexyl ethylamine, Dimethoxy cyclohexyl ethylamine, chloro cyclohexyl ethylamine, Dichloro cyclohexyl ethylamine, alpha-cyclohexyl propylamine, beta-cyclohexyl propylamine, gamma-cyclohexyl propylamine, methylcyclohexyl propylamine, etc. are illustrated.

[0033] As aromatic series monoamine, the compound expressed with the general formula (6) or general formula (7) other than an aniline, 1-naphthylamine, 2-naphthylamine, 1-amino anthracene, and 2-amino anthracene is mentioned.

[0034]

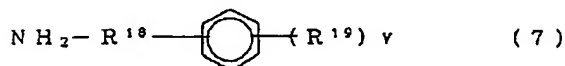
[Formula 11]



R19 is synonymous with above R16 among [type. l shows the integer of 1-5.]

[0035]

[Formula 12]



As for above R17 and R21, R20 is synonymous with R16 respectively among [type. m shows the integer of 0-5.]

[0036] As aromatic series monoamine expressed with a general formula (6) A toluidine, ethylaniline, a propyl aniline, cumidine, a tert-butyl aniline, n-butyl aniline, an isobutyl aniline, a sec-butyl aniline, n-amyl aniline, an isoamyl aniline, a sec-amyl aniline, A tert-amyl aniline, a hexyl aniline, a heptyl aniline, An octyl aniline, a nonyl aniline, a DESHIRU aniline, an undecyl aniline, A dodecyl aniline, a cyclohexyl aniline, amino diphenyl, amino styrene, Dimethylaniline, diethylaniline, a dipropyl aniline, a diisopropyl aniline, A di-n-butyl aniline, a G sec-butyl aniline, a G tert-butyl aniline, A trimethyl aniline, a triethyl aniline, a TORIPURO pill aniline, A tree tert-butyl aniline, an anisidine, an ethoxy aniline, A dimethoxy aniline, a diethoxy aniline, a trimethoxy aniline, a tree n-butoxy aniline, a chloroaniline, a dichloro aniline, a TORIKURORO aniline, a BUROMO aniline, a dibromo aniline, a TORIBUROMO aniline, etc. are illustrated.

[0037] As aromatic series monoamine expressed with a general formula (7) Benzylamine, a methylbenzyl amine, dimethyl benzylamine, Trimethyl benzylamine, methoxy benzylamine, ethoxy benzylamine, Dimethoxy benzylamine, chloro benzylamine, dichloro benzylamine, alpha-phenyl ethylamine, beta-phenyl ethylamine, methoxyphenyl ethylamine, Dimethoxy phenyl ethylamine, chlorophenyl ethylamine, dichlorophenyl ethylamine, alpha-phenyl propylamine, beta-phenyl propylamine, gamma-phenyl propylamine, methylphenyl propylamine, etc. are illustrated.

[0038] The polyamine system amide compound shown by the general formula (2) can be easily prepared by amidating conventionally the monocarboxylic acid of one sort expressed with the polyamine and the general formula (2b) of the alicycle group or aromatic series expressed with the following general formula (2a), or two sorts or more of aliphatic series, an alicycle group, or aromatic series according to a well-known approach.

[0039]

R22-(NH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> (2a)

[-- as for aforementioned R9 and n, R22 is synonymous with f respectively among a formula. ]

[0040]

R23-COOH (2b)

[-- R23 is synonymous with above R10 among a formula. ]

[0041] As alicycle group polyamine, 1, 2-diamino cyclohexane, 1, 4-diamino cyclohexane, 4, 4'-diamino dicyclohexyl, 4, the 4'-diamino -3, 3'-dimethyl dicyclohexyl, 4, 4'-diaminohexylmethane, 4, the 4'-diamino -3, 3'-dimethyl dicyclohexyl methane, 1, a 3-bis(aminomethyl) cyclohexane, 1, a 4-bis(aminomethyl) cyclohexane, Isophorone diamine, a MENSENJI amine, a melamine, 2 and 4, 6-triamino pyrimidine, 1 and 3, 5-triamino cyclohexane, 1 and 2, 4-triamino cyclohexane, 1, 2 and 4, 5-tetra-aminocyclohexane, etc. are illustrated.

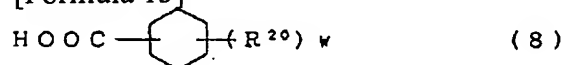
[0042] As aromatic series polyamine, o-phenylenediamine, m-phenylenediamine, P-phenylene diamine, 2, 3-diaminotoluene, 2, 4-diaminotoluene, 2, 6-diaminotoluene, 3, 4-diaminotoluene, 4, a 6-dimethyl-m-phenylenediamine, 2, 5-dimethyl-p-phenylene diamine, 4, a 5-dimethyl-o-phenylenediamine, 2, 4-diamino mesitylene, 2, 3-diamino pyridine, 2, 6-diamino pyridine, 3, 4-diamino pyridine, 1, 5-diamino naphthalene, 1, 8-diamino naphthalene, 2, 3-diamino naphthalene, 2, 7-diamino naphthalene, 9, 10-diamino phenanthrene, 3, 3', 5, a 5'-tetramethyl benzidine, 3 and the 3'-dimethyl -4, a 4'-diamino biphenyl, 3 and 3'-dimethoxy -4, - diamino biphenyl, and 4 '4, 4'-diamino diphenylmethane, - diamino diphenylmethane, and 3 and 3 '3, 4'-diamino diphenylmethane, - MECHIRENJI-ortho toluidine, and 4 and 4 '4, 4'-MECHIRENJI -2, 6-xylidine, The - MECHIRENJI -2, 6-diethylaniline, and 4 and 4 '4, 4'-diamino -1, 2-bibenzyl, The 4 and 4'-diamino -2, - dimethyl bibenzyl, and 2 '4, 4'-diaminostilbene, 3, the - diamino -2, 2-diphenyl propane, and 4 '4, 4'-diamino -2, 2-diphenyl propane, - diamino diphenyl ether, and 4 and 4 '3, 4'-diamino diphenyl ether, - dithio dianiline, and 4 and 4'-thio dianiline, 2, and 2 '4, 4'-dithio dianiline, - diamino diphenyl sulfone, and 3 and 3 '4, 4'-diamino diphenyl sulfone, A - diamino benzophenone, and 3 and 3 '4, 4'-diamino benzophenone, A 4 and 4'-diamino benzanilide, an ortho tolidine sulfone, 2, 7-diamino fluorene, 3, a 7-diamino-2-methoxy fluorene, a bis--p-aminophenyl aniline, 1, 3-bis(4-aminophenyl propyl) benzene, 1, 4-bis(4-aminophenyl propyl) benzene, 1, 3-bis(4-amino phenoxy) benzene, 1, 4-bis(4-amino phenoxy) benzene, 4 and 4' - bis(4-amino phenoxy) biphenyl and screw [4-(4-amino phenoxy) phenyl] ether, Bis[4-(4-amino phenoxy) phenyl] sulfone, 9, and 9-bis(4-aminophenyl) fluorene - 1, 2, 4, 5-tetra-aminobenzene, 1, 3, 5-triamino benzene, 1 and 2, 4-triamino benzene, pararosaniline, 2 and 4, 6-triamino phenol, 3, and 3'-diaminobenzidine, tris (4-aminophenyl) methane, etc. are illustrated. However, xylylene diamine cannot acquire predetermined effectiveness.

[0043] As aliphatic series monocarboxylic acid, an acetic acid, a propionic acid, butanoic acid, a valeric acid, a caproic acid, enanthic acid, a caprylic acid, pelargonic acid, a capric acid, undecylic acid, a lauric acid, a tridecyl acid, a myristic acid, pentadecyl acid, a palmitic acid, a heptadecyl acid, stearin acid, a nonadecane acid, an acrylic acid, a crotonic acid, oleic acid, an elaidic acid, a sorbic acid, linolic acid, the Reno Laing acid, pivalate, etc. are instantiation \*\*\*\*.

[0044] As alicycle group monocarboxylic acid, the compound expressed with the general formula (8) or general formula (9) other than a cyclopropane carboxylic acid, cyclobutanecarboxylic acid, a cyclopentane carboxylic acid, a cyclopentene carboxylic acid, cyclohexane carboxylic acid, a cyclohexene carboxylic acid, a cycloheptane carboxylic acid, a methylcyclopentane carboxylic acid, a phenyl cyclopentane carboxylic acid, a butyl cyclohexene carboxylic acid, and a methyl cycloheptane carboxylic acid is mentioned.

[0045]

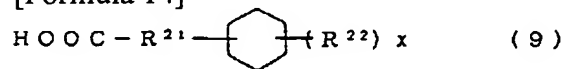
[Formula 13]



R24 is synonymous with above R16 among [type. o shows the integer of 1-5.]

[0046]

[Formula 14]



As for above R17 and R26, R25 is synonymous with R24 respectively among [type. p shows the integer of 0-5.]

[0047] As alicycle group monocarboxylic acid expressed with a general formula (8) A methylcyclohexane carboxylic acid, an ethylcyclohexane carboxylic acid, Propyl cyclohexane

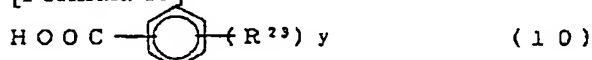
carboxylic acid, butyl cyclohexane carboxylic acid, Pentyl cyclohexane carboxylic acid, hexyl cyclohexane carboxylic acid, A phenylcyclohexane carboxylic acid, chloro cyclohexane carboxylic acid, BUROMO cyclohexane carboxylic acid, a dimethylcyclohexane carboxylic acid, G tert-butyl cyclohexane carboxylic acid, methoxy cyclohexane carboxylic acid, Ethoxy cyclohexane carboxylic acid, dimethoxy cyclohexane carboxylic acid, Diethoxy cyclohexane carboxylic acid, dichloro cyclohexane carboxylic acid, trimethyl cyclohexane carboxylic acid, trimethoxy cyclohexane carboxylic acid, TORIETOKISHI cyclohexane carboxylic acid, etc. are illustrated.

[0048] As alicycle group monocarboxylic acid expressed with a general formula (9), a cyclohexyl acetic acid, a methylcyclohexyl acetic acid, a methoxy cyclohexyl acetic acid, a cyclohexyl propionic acid, cyclohexyl butanoic acid, etc. are illustrated.

[0049] As aromatic series monocarboxylic acid, the compound expressed with the general formula (10) or general formula (11) other than a benzoic acid, 1-naphthoic acid, 2-naphthoic acid, and 9-carboxy anthracene is mentioned.

[0050]

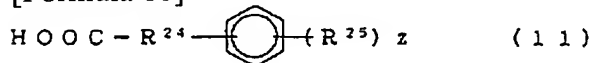
[Formula 15]



R27 is synonymous with above R24 among [type. q shows the integer of 1-5.]

[0051]

[Formula 16]



As for above R25 and R29, R28 is synonymous with R24 respectively among [type. r shows the integer of 0-5.]

[0052] As aromatic series monocarboxylic acid expressed with a general formula (10), a methyl benzoic acid, an ethyl benzoic acid, a propyl benzoic acid, a butyl benzoic acid, a p-tert-butyl benzoic acid, a pentyl benzoic acid, a hexyl benzoic acid, a phenyl benzoic acid, a cyclohexyl benzoic acid, a chloro benzoic acid, a BUROMO benzoic acid, a methoxy benzoic acid, an ethoxy benzoic acid, a dimethyl benzoic acid, a G tert-butyl benzoic acid, a dimethoxy benzoic acid, a diethoxy benzoic acid, a dichloro benzoic acid, a trimethyl benzoic acid, a trimethoxy benzoic acid, a TORIETOKISHI benzoic acid, etc. be illustrated

[0053] As aromatic series monocarboxylic acid expressed with a general formula (11), a phenylacetic acid, a methylphenyl acetic acid, a methoxyphenyl acetic acid, a phenyl propionic acid, phenyl butanoic acid, etc. are illustrated.

[0054] Also in the amide system compound concerning this invention, especially compounds, such as the - dibenzoyl -1, 4-diamino cyclohexane, and N,N', N'-JISHIKURO hexane carbonyl -1 and 5-diamino naphthalene, are recommended. [ trimesic acid tris (t-butyl amide), 1, 4-cyclohexane dicarboxylic acid JIANIRIDO, 2, 6-naphthalene dicarboxylic acid dicyclohexyl amide, N, and ]

[0055] The amide system compound to the polylactic acid system resin 100 weight section is 0.01 - 5 weight section in a total amount. In under the 0.01 weight section, since the crystallization facilitatory effect is inadequate, when the improvement effect of a moldability is not acquired but it blends exceeding 5 weight sections, the refining effectiveness of transparency no longer being acquired or balancing loadings is not acquired, but it is uneconomical, and, in a gap, is not desirable.

[0056] According to the object application, a reinforcing agent and a bulking agent can also be suitably blended with the polylactic acid system resin constituent concerning this invention.

[0057] As such a reinforcing agent or a bulking agent, especially as long as predetermined effectiveness is acquired, there is no limit, and specifically, carbon black, a calcium carbonate, a magnesium carbonate, a barium sulfate, a kaolin, baking clay, talc, wollastonite, a mica, an aluminum silicate, a calcium silicate, a silicic acid, an alumina, magnesium oxide, titanium oxide, boron nitride, a carbon fiber, a glass fiber, an asbestos fiber, carbon fiber, a silica fiber, a zirconia fiber, an aramid fiber, potassium titanate fiber metallurgy group fiber, etc. are illustrated.

[0058] furthermore, an anti-oxidant (a HINDATO amine compound and a benzophenone compound

--) A crystalline-nucleus agent and ultraviolet ray absorbents, such as a benzotriazol compound, a pigment, a color, antistatic-agent, stabilizer, plasticizers (phenol system compound, sulfur compound, phosphorus-compounds, nitride, etc.), other polymers, flame-retarder, modifier, and lubricant [-- as an additive recommended The higher alcohol of carbon numbers 8-22, the higher fatty acid of carbon numbers 8-22, the higher-fatty-acid amide of carbon numbers 8-22 concrete -- methylenebis octadecanamide and ethylene screw octadecanamide -- Additives, such as ethylene screw BAL MICHIN acid-amide, ethylene screw oleic amide, metal salt [ of the higher fatty acid of carbon numbers 8-22 ] (alkali-metal salt, alkaline-earth-metal salt), aliphatic hydrocarbon, and wax] and a release agent, can be contained in arbitration.

[0059] Especially the combination approach of the amide system compound which uses for this invention is not limited, but makes a predetermined solvent dissolve or distribute the approach and the amide system compound which add at the time of a polymerization, and after it blends the obtained solution or the distributed object with resin, the approach which combined the approach (a solution method) of removing a solvent, the approach of carrying out melting kneading with an extruder, the approach of adding at the time of injection molding, the approaches of carrying out dryblend, and these approaches can be used for it.

[0060] Chloroform, dioxane, hexafluoro isopropanol, dimethylsulfoxide, etc. are illustrated as a solvent applied in a solution method.

[0061] The polylactic acid system resin constituent obtained in this way is used for the application of biodegradation nature polymeric materials, such as an anagenesis errand field as the container of cosmetics, daily needs, food, and a general cargo or stationery (a shaft, a case, etc. of a ball-point and Shache Penn), and a medical ingredient, and a fracture bridging, etc.

[0062]

[Example] An example and the example of a comparison are hung up over below, and this invention is explained to it in detail.

[0063] It mixed using a small amount of chloroform, and the predetermined amide system compound of the Pori L-lactide 100 weight section of one to example 16 number average molecular weight 100,000 and the 1.0 weight section was made into the shape of a paste. After reduced pressure drying removed chloroform, it cut off in the disk mold and inserted in the aluminum cel for DSC measurement, temperature up was carried out to 210 degrees C by DSC, and after carrying out maintenance fusion for 3 minutes, the crystal initiation temperature of the Pori L-lactide when cooling to 70 degrees C with 5-degree-C cooling rate for /was searched for. The obtained result is shown in the 1st table.

[0064] Next, the amide system compound of the Pori L-lactide 100 weight section of number average molecular weight 100,000 and the 1.0 weight section was mixed with the Henschel mixer, and with the 1 shaft extruder of 25mmphi set as the barrel temperature of 180-210 degrees C, melting mixing was carried out and it pelletized. Furthermore, the obtained pellet was fabricated with the injection molding machine (40t of clamping pressure, NISSEI PLASTIC INDUSTRIAL CO., LTD. make) on the conditions for cooldown delay 20 seconds for the barrel temperature of 180-210 degrees C, the die temperature of 30 degrees C, and injection time amount 15 seconds, and the 40x60x2mm plate was obtained. The mold-release characteristic from the metal mold at this time was evaluated to the following three-stages. The obtained result is shown in the 1st table.

O : a mold-release characteristic is [0065] with fitness and O:mold-release characteristic dramatically bad [ fitness and x:mold-release characteristic ]. An example of comparison 1 amide system compound was not blended, and also crystal initiation temperature and the mold-release characteristic from metal mold were searched for like the example 1. The obtained result is shown in the 1st table.

[0066]

[A table 1]

第 1 表

	添 加 剤 の 種 類	結晶開始温度 (℃)	金型からの 離型性
実施例	1 トリメシン酸トリス(ヒフチルアミド)	1 4 8	◎
	2 トリメシン酸トリス(2-メチルシクロヘキシルアミド)	1 2 7	○
	3 トリメシン酸トリヘンソールアミド	1 2 6	○
	4 1,4-シクロヘキサシンカルボン酸ジアニリド	1 3 8	◎
	5 1,4-シクロヘキサシンカルボン酸ビス(p-トルイジンアミド))	1 2 5	○
	6 2,6-ナフタレンシンカルボン酸ジシクロヘキシルアミド	1 3 7	◎
	7 アジピン酸ジアニリド	1 2 7	○
	8 アジピン酸ビス(4-シクロヘキシルアニリド)	1 2 6	○
	9 フタリル酸カルボン酸テトラシクロヘキシルアミド	1 2 5	○
	10 フタリル酸カルボン酸テトラ(2-メチルシクロヘキシルアミド)	1 2 6	○
	11 テレフタル酸ジヘンソールアミド	1 2 7	○
	12 N,N'-ジヘンソール-1,4-ジアミノシクロヘキサ	1 3 1	◎
	13 N,N'-ジシクロヘキサシンカルボン-1,4-ジアミノシクロヘキサ	1 2 6	○
	14 N,N'-ジシクロヘキサシンカルボン-1,5-ジアミノナフタレン	1 2 9	◎
	15 N,N'-ジヘンソール-p-フェニレンジアミン	1 2 5	○
	16 N,N'-ジヘンソール-1,4-ジアミノフタ	1 2 7	○
比較例	1 なし	1 2 1	×

[0067]

[Effect of the Invention] Since crystallinity is improved substantially and the polylactic acid system resin constituent of this invention is excellent in a metal mold mold-release characteristic, compaction of a molding cycle is possible for it, and its productivity by injection molding etc. improves substantially. Moreover, the obtained cast is useful as the various containers as a environmental protection ingredient, stationery, and a biodegradation nature macromolecule.

[Translation done.]